

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

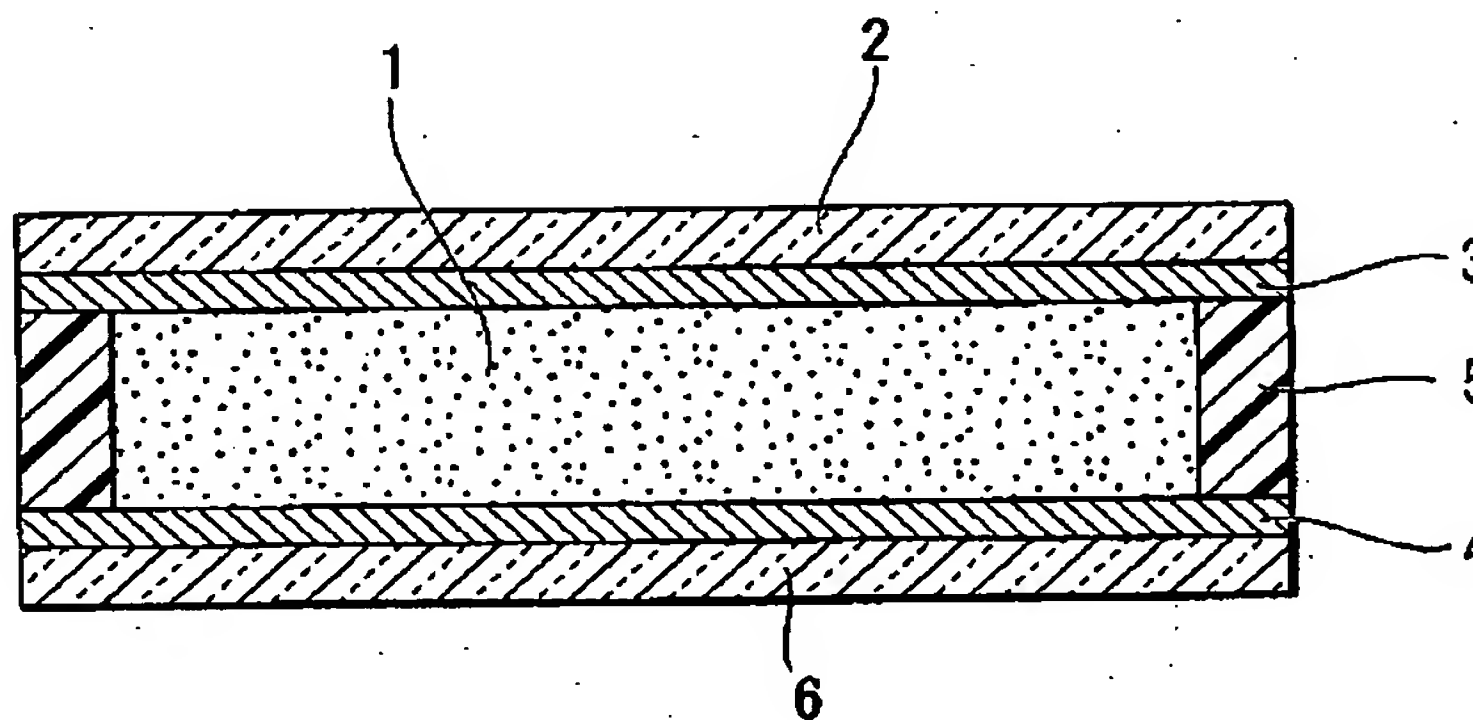
(10) 国際公開番号
WO 2005/071695 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01B 1/06, C08K 3/00, C08L 77/00, G02F 1/15, 1/17
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000749
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 21 日 (21.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-012981 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004) JP
特願2004-060600 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004) JP
特願2004-086684 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋 道也 (NAKASHIMA, Michiya) [JP/JP]; 〒2640034 千葉県千葉市若葉区原町 7 7 8-2-3 0 3 Chiba (JP). 海老根 俊裕 (EBINE, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2720823 千葉県市川市東菅野 2-1 5-2 2 Chiba (JP). 川合 一成 (KAWAI, Kazunari) [JP/JP]; 〒2760028 千葉県八千代市村上 4 4 7 4-4-7 0 1 Chiba (JP). 齊藤 直人 (SAITOU, Naohito) [JP/JP]; 〒2850814 千葉県佐倉市春路 2-2 7-8 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HK, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: ION CONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL DISPLAY DEVICE UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: イオン伝導体及びこれを用いた電気化学型表示素子



(57) Abstract: An ion conductor and an electrochemical display device utilizing the same. It is demanded that the ion conductor for use between electrodes of an electrochemical display device, etc. simultaneously have high ion conductivity and capability as a separator. A polymer gel electrolyte is known as such an ion conductor. However, there has been a problem such that from the viewpoint of miscibility between organic polymer as an electrolytic solution holder and solvent of the electrolytic solution, the type of solvent of the electrolytic solution is restricted dependent on the type of organic polymer employed. This problem has been resolved by, for example, an ion conductor comprising organic polymer microparticles containing 20 to 80 mass% of ultrafine particles of inorganic compound and an electrolytic solution having penetrated in the organic polymer microparticles, wherein the ultrafine particles of inorganic compound have an average particle diameter of 500 nm or less while the organic polymer microparticles have a specific surface area, as measured by the BET method, of 30 m²/g or greater.

[続葉有]

WO 2005/071695 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、イオン伝導体及びこれを用いた電気化学型表示素子に関する。
電気化学型表示素子等の電極間に用いるイオン伝導体には、高いイオン伝導度とセパレータとしての機能とを兼備していることが求められている。そして、そのようなイオン伝導体として、ポリマーゲル電解質が知られているが、電解液保持体である有機ポリマーと電解液の溶媒との相溶性の観点から、用いる有機ポリマーの種類によって、電解液の溶媒の種類が制限を受けるといふ問題があった。

本発明は、上記イオン伝導体を、20～80質量%の無機化合物の超微粒子を含有する、有機ポリマーの微粒子とその有機ポリマー微粒子中に含浸した電解液とから成り、無機化合物の超微粒子が500nm以下の平均粒子径を有し、有機ポリマーの微粒子が30m²/g以上のBET法による比表面積を有する、イオン伝導体とすること等によって上記問題の解決を図ったものである。

明 細 書

イオン伝導体及びこれを用いた電気化学型表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、イオン伝導体及びこれを用いた電気化学型表示素子に関する。

背景技術

[0002] 電池や電気二重層キャパシタ(電気二重層コンデンサ)等の電極間に用いる部材として、電極間の短絡を防ぐ構造材が不要であり、かつ電解液の漏洩のおそれがない固体型の材料が開発されつつある。これらに用いる材料は、イオン伝導体としての高いイオン伝導度と、セパレーターとしての構造的な安定性や加工性の2つの機能とを、高いレベルで兼備していることが求められる。こうした材料として、真性ポリマー電解質(全固体型)とポリマーゲル電解質とが知られている。

[0003] しかしながら、真性ポリマー電解質は、基本的にイオン伝導度が低く(室温で 10^{-4} S/cm未満)、そのため常温で使用される真性ポリマー電解質はいまだに実用化にはいたっていない。

[0004] 一方、ポリマーゲル電解質は、支持電解質(LiClO_4 、四級アンモニウム塩など)を極性溶媒に溶解させた電解液によって、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどの有機ポリマーを膨潤させた均一系ゲル電解質や(例えば、特許文献1、2参照)、ポリオレフィン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどの有機ポリマーを多孔質体にし、多孔質体の微細孔に電解液を保持させた構造系ゲル電解質(例えば、特許文献3、4参照)や、電子伝導性を有していないポリマーからなる網状支持体に電解質を含浸させたもの(例えば、特許文献5参照)を例示することができる。

[0005] 均一系ゲル電解質は、電解液が漏洩しにくいものの、電解液の保持量が最大でも有機ポリマーの5倍程度であるため、イオン伝導度が低く、電解液単独のイオン伝導度に及ばないという欠点があった。一方、構造系ゲル電解質は電解液が漏洩しやすい問題があった。また、いずれも電解液保持体としての有機ポリマーと溶媒との相溶性の観点から、用いる有機ポリマーの種類によって電解液の溶媒の種類が制限を受

けるという問題があった。このため、いずれの電解液に対しても高い保持率を有し、漏洩がおこりにくいイオン伝導体が求められていた。

特許文献1:特開2001-351832号公報

特許文献2:特開平11-149825号公報

特許文献3:国際公開第95/06332号パンフレット

特許文献4:国際公開第95/15589号パンフレット

特許文献5:特開2000-11758号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、電解液の溶媒の種類や支持電解質濃度によらずに電解液の含浸量を多くでき、これによりイオン伝導度を高くすることが可能であり、含浸された電解液が漏洩しにくいイオン伝導体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、平均粒子径500nm以下の無機化合物の超微粒子を多量に含有し、BET法による比表面積が大きい有機ポリマーの微粒子に電解液を含浸したイオン伝導体が上記課題を満足することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0008] すなわち、本発明は、20～80質量%の無機化合物の超微粒子を含有する有機ポリマーの微粒子と前記有機ポリマーの微粒子中に含浸した電解液とから成り、前記無機化合物の超微粒子が500nm以下の平均粒子径を有し、前記有機ポリマーの微粒子が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有するイオン伝導体を提供する。

発明の効果

- [0009] 本発明のイオン伝導体は、電解液の溶媒の種類や支持電解質の濃度によらずに電解液の含浸量を多くできるためイオン伝導度が高く、含浸した電解液の漏洩が起こりにくい。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明における、イオン伝導体を使用した表示素子の模式図である。
[図2]本発明における、イオン伝導体を使用した表示素子の模式図である。

[図3]シリカの超微粒子を含有する有機ポリマー(ポリアミド)の微粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

符号の説明

- [0011] 1 本発明のイオン伝導体(電気化学的な酸化還元反応により変色する材料を含有)
2 透明基材
3 透明電極
4 対向電極
5 封止剤
6 対向基材
7 電気化学的な酸化還元反応により変色する発色層
8 本発明のイオン伝導体

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明のイオン伝導体を詳述する。

(有機ポリマー微粒子と無機化合物超微粒子)

本発明のイオン伝導体で用いる有機ポリマー微粒子は、平均粒子径が500nm以下の無機化合物の超微粒子を含有している。

イオン伝導体の膜強度や耐圧特性等を改良することを目的として、真性ポリマー電解質やポリマーゲル電解質にミクロンオーダーのシリカやアルミナの無機微粒子を添加することを記載されている。

しかしながら、本発明で用いる有機ポリマーの微粒子は、単に有機ポリマーと無機化合物とを混ぜ合わせた混合物では簡単には得られない、平均粒子径が500nm以下の超微粒子の無機化合物を20〜80質量%含有する。ミクロンオーダーの無機化合物の粒子を含有する場合と異なり、500nm以下の超微粒子の無機化合物を含有する有機ポリマーは、含有率が増加することにより、BET法による比表面積を非常に大きくすることができる。

- [0013] なお、本発明で使用する超微粒子の無機化合物とは、500nm以下のナノオーダーの微粒子を言う。

- [0014] 有機ポリマーの種類は、無機化合物を超微粒子状態で高い含有率で含有すること

ができれば特に制限はないが、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸化物などの無機化合物との親和性をもつ極性基を有する、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素が好ましい。

- [0015] これらの有機ポリマー微粒子の製造方法としては、ジカルボン酸ジハライド、ジハロホーメートおよびホスゲンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機溶剤とを含有する有機溶剤溶液(A)と、
少なくとも1種のアルカリ金属元素と他の金属元素との金属化合物、ジアミンおよび水を含有する水溶液(B)
との接触により起こる界面重縮合により得る方法を挙げることができる。
- [0016] 例えば、ポリアミドは、ジカルボン酸ジハライドとジアミンとの重縮合によって得られ、ポリウレタンは、ジクロロホーメート等のジハロホーメートジアミンとの重縮合によって得られ、ポリ尿素は、ホスゲン等とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。
- [0017] 無機化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物及び金属炭酸化物からなる群から少なくとも1種選ばれる無機化合物が好ましい態様として挙げられるが、平均粒子径500nm以下の超微粒子を形成しやすいため、金属酸化物が好ましい。
- [0018] 金属酸化物としては、シリカ(SiO_2)、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化マンガンなどが挙げられる。含浸することができる電解液の量およびイオン伝導度の大きさの観点から、シリカ及び酸化アルミニウムが好ましい。
- [0019] 上記の製造方法によれば、無機化合物を平均粒子径が500nm以下の超微粒子状態で、20〜80質量%の含有することが可能である。また、有機ポリマーの微粒子から無機化合物の超微粒子が脱落しにくく、電解液含浸能が高いという観点から、無機化合物の超微粒子の平均粒子径は、好ましくは300nm以下であり、更に好ましくは100nm以下であり、最も好ましくは50nm以下である。
- [0020] イオン伝導体の機能としての電解液含浸能力と、セパレーターとしての加工性や、耐屈曲性、耐熱性等の膜特性とのバランスの観点から、無機化合物の超微粒子の含有率は、有機ポリマー微粒子の30〜70質量%であることが好ましい。
- [0021] エクストリューダー等の混合装置を用いて有機ポリマーに無機化合物を複合化させ

ようとした場合、無機化合物を500nm以下の超微粒子の状態で、20質量%以上の高含有率で有機ポリマー微粒子に含有させることは、無機化合物特有の自己凝集性のため現状では極めて困難である。しかし、無機化合物の表面処理や、分散剤、分散機等の改善により、有機ポリマーの微粒子が500nm以下の超微粒子状態で20〜80質量%の無機化合物を含有することができれば、製造方法はどのような方法であっても良い。

[0022] 前記有機ポリマー微粒子の形状は、平均粒子径が1〜1000 μm である微粒子であることが好ましい。また有機ポリマーの微粒子の平均短径が20 μm 以下であって、平均アスペクト比が5〜20である形状が好ましい。特に有機ポリマー微粒子が屈曲微小繊維(パルプ)形状であることが好ましい。ここで言う平均粒子径は、粒子の短径と長径の算術平均で求められる粒子径である。有機ポリマーが微粒子形状でない場合、有機ポリマー中の無機化合物の超微粒子が、比表面積の形成や電解液の含浸に有効に寄与することができない。

[0023] 本発明のイオン伝導体は、多量の電解液を漏洩しにくい状態で含浸することができるが、無機化合物の超微粒子を含有した有機ポリマーの微粒子に対して、500〜2000質量%の電解液を含浸したイオン伝導体を作製することができる。

[0024] (電解液)

本発明における電解液は、支持電解質とこれを溶解させる溶媒とから構成される。溶媒としては水系、非水系のどちらでもよく、水のほかに、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、2-エトキシエタノール、2-メトキシメタノール、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ブチロニトリル、グルタロニトリル、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の極性有機溶媒を例示することができる。なお、水系の場合には、0℃以下での凝固を防止し、低温条件下であってもイオン伝導体を用いることができるようにするために、上記非水系溶媒のうち、水と相溶する溶媒を相溶させて用いることができる。

[0025] 支持電解質としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウム等のリチ

ウム塩;塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属;テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ホウフッ化アンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム等のアンモニウム塩、硫酸、塩酸、過塩素酸などの無機酸などを例示することができる。

支持電解質の濃度は、本発明のイオン伝導体の用途、要求性能に応じて適宜設定すればよく、特に限定はされない。

[0026] (イオン伝導体の製造方法)

本発明のイオン伝導体は、ジカルボン酸ジハライド、ジハロホーメートおよびホスゲンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機溶剤とを含有する有機溶剤溶液(A)と、

少なくとも1種のアルカリ金属元素と他の金属元素との金属化合物、ジアミンおよび水を含有する水溶液(B)

との接触により起こる界面重縮合により有機ポリマー微粒子を得る有機ポリマー微粒子合成工程と、該有機ポリマー微粒子に電解液を含浸させて、有機ポリマー微粒子に電解液を含浸させる含浸工程とを有する方法によって製造することができる。

[0027] (有機ポリマー微粒子合成工程)

本発明に好適に用いられる有機ポリマー微粒子合成工程では、常温、常圧下で10秒〜数分程度の攪拌操作により、有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとが迅速に重縮合し、有機ポリマーが収率よく得られる。この際、珪酸アルカリなどの金属化合物中のアルカリ金属が、モノマーとジアミンとの重縮合の際に発生するハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの微粒子の生成を促進する。本反応と同時に、アルカリ金属含有金属化合物は、そのアルカリ金属成分が除去され、珪酸アルカリを用いた場合はシリカ(ガラス)へ、他の金属化合物を用いた場合はアルカリ金属以外の金属元素を有する無機化合物へと転化することで有機溶液や水に不溶化し、固体として析出する。この際、モノマーとジアミンとの重縮合による有機ポリマー微粒子の生成と、無機化合物の超微粒子の析出とは、どちらか一方の

みが生じることはなく平行して起こるため、無機化合物の超微粒子が凝集構造を取ることなく、ナノメートルオーダーの超微粒子を形成することができる。

[0028] 有機溶液(A)中のジカルボン酸ジハライドとしては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物;イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物;あるいは芳香環の水素を置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが挙げられる。

[0029] 有機溶液(A)中のジハロホーメート化合物としては、例えば、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類の水酸基を全てホスゲン処理によりクロロホーメート化したもの;レゾルシン(1, 3-ジヒドロキシベンゼン)、ヒドロキノン(1, 4-ジヒドロキシベンゼン)等、1個または2個以上の芳香環に水酸基を2個持つ2価フェノール類の水酸基を全てホスゲン処理によりクロロホーメート化したものが挙げられる。

[0030] 有機溶液(A)中のホスゲンとしては、ホスゲン、ジホスゲンおよびトリホスゲンを挙げることができる。

[0031] 以上例示したモノマー類は単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明においては、有機溶液(A)中のモノマーを選択することにより、有機ポリマーの種類を変えることができる。モノマーとしてジカルボン酸ジハライドを用いた場合はポリアミドを、ジハロホーメートを用いた場合はポリウレタンを、ホスゲンを用いた場合にはポリ尿素を、水溶液(B)中のジアミンとの反応によって得ることができる。

[0032] 有機溶液(A)に用いる有機溶媒としては、上記各種モノマーやジアミンとは反応せず、有機溶液(A)中の各種モノマーを溶解させるものであれば特に制限なく用いることができる。このうち水と非相溶なものとしては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類を、水と相溶するものとしては、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸アルキルなどを代表的な例として挙げることもできる。

- [0033] 有機溶液(A)の有機溶媒として水と非相溶な溶剤を用いた場合、重縮合反応は有機溶液(A)と水溶液(B)との界面のみで生じる界面重縮合となり繊維形状(パルプ状)の有機ポリマーが得られやすい。特に、有機溶媒(A)中のモノマーに脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物を、水溶液(B)中のモノマーとして脂肪族ジアミンを用いた場合は、得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状の有機ポリマー微粒子が得られやすい。
- [0034] 一方、有機溶液(A)の有機溶媒として水と相溶する溶剤を用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重縮合が生じるため、粉体形状の有機ポリマー微粒子が容易に得られる。いずれの有機溶媒を用いた場合でも、得られる有機ポリマー微粒子が粉体または繊維状であること、及び含有する無機化合物が超微粒子状態であるため比表面積が大きくなり、電解液を容易に、速やかに、かつ大量に含浸することができる。
- [0035] 水溶液(B)中のジアミンとしては、有機溶液(A)中の各モノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミンなどの芳香族ジアミン、あるいは芳香環の水素を置換した芳香族ジアミン誘導体などが例として挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0036] 有機溶液(A)中のモノマー濃度、および水溶液(B)中のジアミン濃度は、重縮合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0.01〜3モル/Lの濃度範囲、特に0.05〜1モル/Lが好ましい。
- [0037] 水溶液(B)中の珪酸アルカリとしては、JIS K 1408に記載された水ガラス1号、2号、3号などの $A_2O \cdot nSiO_2$ の組成式で表されるもの等が挙げられる。ここで、Aはアルカリ金属、nの平均値は1.8〜4である。珪酸アルカリに含まれるアルカリ金属化合物が有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとが重縮合する際に発生する酸の除去剤として作用することで、珪酸アルカリは、モノマーとジアミンとの重縮合を促進すると同時に、極性溶媒に不溶の酸化ケイ素(シリカ)に転化することで有

機ポリマーの微粒子中に含有される無機化合物の超微粒子の原料ともなる。

[0038] 水溶液(B)中の、少なくとも1種のアリカリ金属元素と他の金属元素との金属化合物としては、一般式 $A_xM_yB_z$ として表すことができる化合物を挙げることができる。ここで、Aはアリカリ金属元素であり、Mは周期表第3〜第12族の遷移金属元素又は周期表第13〜16族の典型金属元素であり、BはO、 CO_3 、OHからなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、x、y、zは、A、MおよびBの結合を可能とする数である。上記一般式 $A_xM_yB_z$ で表される化合物は、水に溶解し塩基性を示すものが好ましい。アリカリ金属含有金属化合物に含まれるアリカリ金属もまた、珪酸アリカリ中のアリカリ金属化合物と同様に、重縮合の際に発生する酸の除去剤として作用することで、モノマーとジアミンとの重縮合を促進すると同時に、極性溶媒に不溶の金属化合物に転化することで有機ポリマーが含有する無機化合物の超微粒子の原料となる。

[0039] アリカリ金属含有金属化合物の内、上記一般式中のBがO(酸素原子)である化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物；亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、タングステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム等のカリウム複合酸化物；アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほか、ルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物などが挙げられる。

[0040] 上記一般式中のBが CO_3 とOHとの双方の基を含むアリカリ金属含有金属化合物としては、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ニッケルカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸コバルトカリウム、炭酸スズカリウム等を例示することができる

これらのアリカリ金属含有金属化合物は、水に溶解させて用いるため、水和物であってもよい。また、これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、前述の珪酸アリカリと同時に用いてもよい。

[0041] 無機化合物としては、金属酸化物が好ましく、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化タングステン及びシリカが挙げられる。この中でも、微粒子の平均粒子径が小さく、微分

散性が良好であるため、酸化アルミニウム及びシリカが好ましい。

- [0042] 一方、有機ポリマーとしては、ポリアミド、ポリウレタン、及びポリ尿素が好ましい。有機ポリマーの微粒子の形状及び無機化合物の超微粒子の形状は、有機ポリマーとの組み合わせによって異なる。この組み合わせのなかでは、ポリアミドの有機ポリマー微粒子に酸化アルミニウム及び／またはシリカの超微粒子が含有されている有機ポリマーの微粒子が好ましい態様として挙げられる。

- [0043] (有機ポリマー微粒子の製造装置)

上記の製造方法による有機ポリマー微粒子の合成に用いられる製造装置としては、有機溶液(A)と水溶液(B)とを良好に接触させることができる装置であればとくに限定されず、連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。水溶液(B)中のジアミンとして脂肪族ジアミンを、有機溶液(A)中のモノマーとして脂肪族ジカルボン酸ジハライドを用いた場合には、重縮合によって強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破碎し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、ミキサーの例としては、オスタライザー(OSTERIZER)社製ブレンダーなどが挙げられる。

- [0044] 有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとの重縮合反応は、例えば-10〜50℃の常温付近の温度範囲で十分に進行する。したがって、有機溶液(A)と水溶液(B)とを接触させる温度は、-10〜50℃の常温付近の温度範囲とされる。この際、加圧、減圧も必要としない。また、重縮合反応は、用いるモノマー種や反応装置にもよるが、通常15分以下の短時間で完結する。

- [0045] (イオン伝導体の作製工程)

こうして得られた有機ポリマーの微粒子に電解液を含浸することで本発明のイオン伝導体を得ることができる。上記有機ポリマー微粒子合成工程で得られる有機ポリマー微粒子は、有機ポリマー微粒子に対して、400〜700質量%の水を含浸したウェットケーキの状態で見られるが、ウェットケーキ状態の有機ポリマー微粒子に電解液を含浸させ、水を電解液に置換してもよいし、ウェットケーキ状態の有機ポリマー微粒子を一旦乾燥させ、乾燥状態の有機ポリマー微粒子に電解液を含浸させてもよい。ただし、ウェットケーキ状態の有機ポリマー微粒子を乾燥させると、有機ポリマーの極

性基に由来する水素結合により、有機ポリマー微粒子が強固に固化し、有機ポリマー微粒子が電解液を吸収しにくくなって、電解液の含浸量をあまり多くすることができなくなるので、ウェットケーキ状態の有機ポリマー微粒子に電解液を含浸させ、極性溶媒を電解液に置換する方法が好ましい。

[0046] 有機ポリマーの微粒子に電解液を含浸する方法としては、あらかじめ調製した電解液中に有機ポリマー微粒子を投入し、十分に分散させた後に濾過する方法や、電解液を有機ポリマー微粒子に流通させることで電解液を含浸させる方法、有機ポリマー微粒子を電解液中で分散させた後、元から含有している極性溶媒を留去する方法等が挙げられるが、これらに限定されない。本発明における有機ポリマー微粒子は、後述の推定機構により、電解液含浸特性が極めて高いため、電解液中に有機ポリマー微粒子を投入、分散させ濾過を行うといった簡単な操作を行うのみで、有機ポリマー微粒子に対して、500～2000質量%の電解液を含浸させたウェットケーキとすることができる。また、有機ポリマー微粒子の電解液への分散も該有機ポリマー微粒子が繊維状または粉体で得られるため、汎用のバッチ式攪拌層を用いて容易に行うことができる。

[0047] (イオン伝導体の加工特性)

有機ポリマー微粒子が繊維形状、特に好ましくは繊維径が $20\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が10以上のパルプ形状を有している場合は抄紙性を有し、粉体の場合は塗工性を有しており、有機ポリマー微粒子自身が加工性を有し、ハンドリングしやすい特徴を持っている。特に有機ポリマー微粒子が繊維形状の場合は、有機ポリマー微粒子に電解液を分散させた液を濾過することにより、引っ張り強度や、可とう性や、屈曲に対する追随性が高いウェットケーキシートを得ることができる。そのため、他の材料の複合化や混合の必要がなく、有機ポリマー微粒子と電解液のみからなるイオン伝導体を用いてもセパレーターとしての役割を兼備させることができる。

[0048] (イオン伝導特性の発現のための電解液の含浸機構)

本発明のイオン伝導体は、有機ポリマー微粒子に対して、500～2000質量%の多量の電解液を含浸できることにより、支持電解質を溶解させた電解液とほとんど同等なイオン伝導性を有することが可能である。本発明のイオン伝導体における電解液

含浸特性は、有機ポリマー微粒子の有機ポリマー、および有機ポリマーが含有する無機化合物の超微粒子が持つ化学的特性及び形状的な因子により発現していると考えられる。

[0049] 有機ポリマー微粒子中の無機化合物は、シリカ、金属酸化物、金属水酸化物及び金属炭酸化物などに代表されるように極性溶媒との親和性が高い。また、無機化合物の含有率は20〜80質量%と高く、さらに無機化合物は平均粒子径500nm以下の超微粒子である。

[0050] また、有機ポリマーもまた微粒子形状を有するため、無機化合物の超微粒子が有機ポリマーの内部ではなく、有機ポリマー微粒子の表面に存在しやすい。単位質量当たりの表面積が極めて大きいナノメートルオーダーの無機化合物の微粒子が有機ポリマーの微粒子の表面に存在することで、更に広い表面により極性溶媒への強い親和性が付与される。また、有機ポリマー微粒子間にも表面に存在する超微粒子の無機化合物により空隙ができることで、有機ポリマー微粒子には多量の電解液の含浸特性が発現すると考えられる。

[0051] このように、本発明のイオン伝導体は、水をはじめとした極性溶媒のほとんどを含浸することができるので、電解液の極性溶媒の種類に制限がない。また、電解液中の支持電解質の濃度を上げても、電解液含浸特性は殆ど影響を受けない。

[0052] 比表面積を大きくして電解液の含浸量を多くするためには、無機化合物の超微粒子の平均粒子径は好ましくは300nm以下、より好ましくは100nm以下である。また、無機化合物の超微粒子の有機ポリマー中の含有率は40質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、本発明のポリマー微粒子は80質量%含有することができる。

[0053] (比表面積)

有機ポリマーの微粒子が含有する無機化合物の超微粒子の含有率が20質量%から80質量%に増加することによりBET多点法で測定した比表面積は $30\text{m}^2/\text{g}$ 〜 $150\text{m}^2/\text{g}$ に増加することは、上記含浸機構を支持するものである。

[0054] 特に無機化合物がシリカまたは酸化アルミニウムの場合は、無機化合物の超微粒子の粒子径が約10ナノメートルと極めて微小となる上、該無機化合物の微粒子同士

が一部分で連結したネットワーク構造を形成していることが、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により明らかになっている。この構造により該有機ポリマー微粒子は50〜150m²/gの高い比表面積を有しており、さらに高い電解液含浸性を持ち得る。

[0055] 有機ポリマーがポリアミド、ポリウレタン及びポリ尿素である場合は、ポリマーが有するアミド結合、ウレタン結合及び尿素結合が無機化合物の微粒子の含有及び極性溶媒への親和性を持つことにより、より多くの電解液を含浸することが可能となるため好ましい。

[0056] このように有機ポリマー成分も電解液含浸持性に寄与しているが、有機ポリマーの親和性のみでは多くの電解液を含浸することができない。上述の有機ポリマー微粒子合成工程においてアルカリ金属を有する金属化合物の代わりに苛性ソーダを用いて無機化合物を含有しない有機ポリマー(ポリアミド)微粒子を合成した場合は、有機ポリマーの微粒子は繊維形状を有するにもかかわらず1m²/g未満のBET比表面積しか示さず、電解液の含浸量も非常に低い値を示した。このことから、本発明のイオン伝導体は微粒子状態の有機ポリマーとこれに含有される超微粒子状態の無機化合物の組み合わせが重要であり、30m²/g以上のBET比表面積を有する有機ポリマーが本発明の目的を満たすイオン伝導体を提供する。

[0057] 本発明のイオン伝導体のイオン伝導度は、有機ポリマーに含浸される電解液の量、及びそのイオン伝導度により大きく異なるが、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上を達成することができ、より好ましくは $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上を達成することができる。

[0058] (機械的・熱的特性)

従来のポリマーゲル電解質などのイオン伝導体は、セパレーターとして短絡が起こらないための耐屈曲性、耐熱性等の膜特性と、高イオン伝導性との両立が十分ではなかった。

[0059] 本発明で用いる有機ポリマーの微粒子は、無機化合物の微粒子が有機ポリマーへの補強効果を有するため、高い耐熱性が有することができる(例えば、有機ポリマーがポリアミド、無機化合物がシリカであり、シリカの含有率が60質量%である有機ポリマーの微粒子は300℃以上まで物性変化を生じない)。これに極性溶媒を含浸させ

た本発明のイオン伝導体もまた耐熱性に優れる。

[0060] (耐溶剤性、繰り返し耐久性)

加えて、本発明における有機ポリマーの微粒子は高い耐溶媒性を有することができる。例えば、有機ポリマーがポリアミドであり、無機化合物がシリカである有機ポリマーの微粒子を用いた場合には、ポリアミドを溶解するクレゾール類と、シリカを溶解する強アルカリ溶液以外の液体には極めて安定である。このため、塩酸や硫酸や硝酸が溶解した強酸溶液であっても電解液として用いることができる。また、本発明のイオン伝導体を、二次電池や電気二重層キャパシタ等の電気化学装置や、電気化学型表示装置の部材として用いた場合、繰り返し充放電や消発色を行っても有機ポリマー微粒子の劣化は殆どない。

[0061] 本発明のイオン伝導体は、単独で用いることができることが特徴の一つではあるが、イオン伝導体の製膜時の強度を向上させる等を目的として、結合材や各種樹脂等の結着材を、必要とされる諸特性を損なわない範囲で含有させてもよい。

[0062] (電子絶縁性)

本発明のイオン伝導体を電池の電解質や電気二重層キャパシタのセパレーターとして使用することができる。この場合、イオン伝導体は電子絶縁性を有する必要があるため、有機ポリマー微粒子を構成する有機ポリマーおよび無機化合物に電子伝導性を有する材料を用いないことが好ましい。

[0063] 無機化合物として、電子伝導性を有する酸化スズ等を用い、60質量%程度以上の高含有率にすると、電子伝導性有する場合がある。しかし、これ以外の無機化合物の原料は電子伝導性をほとんど有さず、問題なく用いることができる。有機ポリマーがポリアミド、ポリウレタン及びポリ尿素のいずれの場合でも電子伝導性を有しないため、好適に電池の電解質や電気二重層キャパシタのセパレーターに用いることができる。

[0064] (電気化学型表示素子用媒体)

本発明のイオン伝導体は、電気化学型表示素子用の媒体として好適に用いることができる。本発明のイオン伝導体は、イオン伝導度、電子絶縁性、耐屈曲性、耐熱性に優れた材料として電気化学型表示素子用の媒体として用いることができる。コントラ

スト、応答速度等の電気化学反応に伴う消発色に優れた表示素子を作製することができる。特にイオン伝導体が、外部光源の反射により白色を呈する反射型表示素子用媒体は、周囲の明るさに表示面が追従する、指向性のある垂直光が目に進入しない等の理由のため、目が疲れにくく長時間の使用に耐える点が最大の長所として挙げられている。このような長所を十分に発揮するには、光散乱による自然で柔らかい、紙に近い白さをいかにして出すかが重要である。

[0065] 本発明のイオン伝導体は紙の質感を有する白色媒体として、いわゆるペーパーホワイト型表示素子用媒体として用いることができる。例えば特開平14-258327号公報には、酸化チタン等の白色着色剤を含有した高分子固体電解質層と、電気化学的な酸化還元により変色する高分子材料層とを有する、エレクトロクロミック型表示素子と、白色着色剤として酸化チタン等と、発色剤として金属イオンを含有した高分子固体電解質層を、電極間に挟んだエレクトロデポジション型表示素子が記載されている。しかしながら、本方法では白色顔料を用いているため、視認性および質感は紙とは大きく異なっている。また、十分な白発色を得るためには白色顔料を多量に入れないといけない。しかし一方で、白色顔料を20質量%以上含有すると凝集を起こし、白色顔料はイオン伝導には関与せず、さらにイオン伝導が悪くなる。そのため、表示の応答速度が遅くなり、駆動電圧が上昇する問題があった。

[0066] 本発明のイオン伝導体は、繊維状を有する有機ポリマー微粒子を用いることで、極めて白色度が高いうえ紙に近い視認性を有する表示媒体として用いることができ、視認性、質感がきわめて紙に近い反射型の電気化学型表示素子を提供できる。

[0067] (有機ポリマー成分種による白発色機構)

表示素子用媒体として用いる場合、イオン伝導体の有機ポリマーは、ポリアミド、ポリウレタン及びポリ尿素が好ましい。更に、白色度が高いと発色時のコントラストを高くすることで視認性を良好にすることができるため、ポリマー鎖内に共役系を有しないことが好ましい。そのため、脂肪族のポリアミド、ポリウレタン及びポリ尿素が好ましく用いられる。

[0068] この中でも特に短径が $20\mu\text{m}$ 以下で、アスペクト比が10以上の繊維形状を有する有機ポリマー微粒子は電解液に分散させて濾過することで、紙とほぼ等しい外観で

電解液の含浸容量が大きいシート状のイオン伝導体を得られる。該イオン伝導体は表面や内部にランダムで微小な凹凸や空隙を有するため、入射した光は含浸した電解液とポリマー粒子との界面で各方向に散乱する。これは紙と類似した白発色機構であるため紙に近い白さを出すことができるため、特に好ましく用いられる。このときに有機ポリマーの微粒子に含浸させる電解液が、電気化学的な酸化還元反応により変色する発色剤を有することにより、ペーパライクな背景に発色剤による表示を行うことができる。特に電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する発色剤を用いることにより、本発明のイオン伝導体を電気化学型表示素子用の媒体として好適に用いることができる。

[0069] (無機成種による白発色機構)

有機ポリマー微粒子が含有する無機化合物の超微粒子は、無色または白色を呈する材料が、表示媒体の白色度を高くすることができるため好ましく用いられる。このような材料としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛及び酸化スズ等を例示することができる。

酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズは、本発明のイオン伝導体では、平均粒子径が100nm〜500nmの超微粒子形状とすることができるため、電解液含浸にも寄与するとともに、屈折率が2以上と高いため有機ポリマーや周囲の電解液との間で光散乱を良好に生じさせ高い白色度を付与することができる。

[0070] 一方、上記の有機ポリマー微粒子合成工程により得られる無機化合物がシリカ及び酸化アルミニウムである有機ポリマー微粒子は、無機化合物の粒子径が約10nmと極めて微小であり、無機化合物の超微粒子同士がネットワーク構造を形成させることが可能であることが、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により明らかとなっている。このとき、無機化合物の超微粒子からなるネットワーク全体のサイズが可視光線の波長以上の大きさになると、可視光線の散乱が有機ポリマー微粒子の極めて広い界面において高効率で生じることで、極めて高い白色度を有機ポリマー微粒子に付与できるため特に好ましく用いられる。

[0071] (表示媒体用電解液)

本発明のイオン伝導体に用いる電解液に、電気化学的な酸化還元反応により変色

する発色剤を加えて表示素子用媒体として用いることができる。発色剤は有機化合物でも金属化合物でもよい。

[0072] (有機化合物系発色剤)

発色剤として用いられる有機化合物としてはキノン系化合物とロイコ染料を代表例として挙げる事ができる。キノン系化合物としては、アントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、tert-ブチルアントラキノ(以上赤)、ジヒドロキシアントラキノ、1,5-ジクロロアントラキノ(以上紫)、2-スルホン酸アントラキノ(黄)、ベンズアントラキノ(緑)等やこれらの誘導体である有機キノン類を例示することができる。これら有機キノン類は電極に駆動電圧を印加することにより、各化合物特有の着色状態を作り出す。また、ロイコ染料としては、2-アミノ-6-ジエチルアミノ-3-メチルフルオラン等の黒色ロイコ染料、3,3'-ビス(4-ジメチル-アミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド等の青色ロイコ染料、9-ジエチルアミノベンゾフルオラン等の赤色ロイコ染料の他、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン(橙色)、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン(ピンク)、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン(緑色)を例示することができる。

[0073] (金属化合物系発色剤)

金属イオンは電解液中で還元されると、電極上に析出發色することが知られている。このような金属イオンとしては銀、ビスマス、銅、鉄、クロム、ニッケル等のイオンが例示でき、これらの金属のハロゲン化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、過ハロゲン酸塩等を電解液中に溶解させることでイオン化させ、該電解液を発色剤として用いることができる。たとえば、銀化合物を溶解させた電解液を用いた場合には、電極に駆動電圧を印加すると、 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ の還元反応が陰極側で生じて、このAg析出物により電極上が黒色に変化する。上記金属のうちビスマス、銀が、電解液に溶解させた状態でほぼ透明である上に、析出物の色が濃く、消着色の可逆反応が良好であることより特に好ましく用いられる。また、これらの金属イオンは2種以上組み合わせて用いても良い。

[0074] 金属イオン源となる金属化合物の内、銀化合物としては塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀の他に、過塩素酸銀、塩素酸銀、酢酸銀、臭素酸銀、ヨウ素酸銀、

炭酸銀、酸化銀、硫酸銀、硫化銀、硝酸銀、亜硝酸銀等を例示できる。またビスマス化合物としては、塩化ビスマス、臭化ビスマス等のハロゲン化ビスマスの他に、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、オキシ過塩素酸ビスマス、オキシ硫酸ビスマス、硫酸ビスマス、硫化ビスマス、硝酸ビスマス、リン酸ビスマス等を例示できる。

[0075] 以上の消発色化合物を用いる際には、各発色剤に適した溶媒や、支持電解質を最適な材料に選定することが必要である。本発明のイオン伝導体では、有機ポリマーの屈折率は通常約1.5であるが、この屈折率と差が大きい電解液を用いることで、光散乱由来の白色度がより高く、紙に近い視認性及び質感を有する表示媒体とすることができる。そのため好ましくは1.40以下の屈折率の溶媒、さらに好ましくは1.38以下の溶媒を用いる。このような溶媒としては水のほかに、アセトニトリル、プロピオニトリルのニトリル類、メタノール、エタノール、2-エトキシエタノール、2-メトキシメタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸イソプロピルの酢酸アルキル類やこれらの混合物を例示することができる。

さらに、消発色の可逆性を向上させるために、酸化還元促進剤、緩衝材、pH調整剤、光沢剤等の各種添加物を用いてもよい。

[0076] 本発明の表示素子用媒体の製造方法は、イオン伝導体作製の電解液含浸工程において、用いる電解液に予め有機系または無機系の発色剤を溶解させておけば良い。それ以外についてはイオン伝導体の作製の実施形態と同様である。

[0077] (表示素子)

2枚の電極板と、前記2枚の電極板間に保持された本発明のイオン伝導体と、イオン伝導体中のイオン伝導により起こる電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する材料とから電気化学型表示素子を作製することができる。

[0078] 本発明のイオン伝導体を用いた表示素子には、2つの方式を挙げることができる。

第1の方式の電気化学型表示素子は、電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する材料が、イオン伝導体中に含有される構成の電気化学型表示素子である。

[0079] この電気化学型表示素子の構成を図1に示す。図1の上部側を視面とすると、1は

本発明のイオン伝導体(発色剤含有電解液使用)、2はガラスやプラスチック等の透明基材、3はITO等の透明電極、4は対向電極、5は封止剤、6は対向基材である。

[0080] 第2の方式の電気化学型表示素子は、電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する材料が、電極板上に設けた発色層を構成する記載の電気化学型表示素子である。

この場合には、イオン伝導体が含浸する電解液には電気化学的な酸化還元により変色する発色剤を含有する必要がある。この電気化学型表示素子の構成を図2に示す。図2の上部側を視面とすると、2はガラスやプラスチック等の透明基材、3はITO等の透明電極、4は対向電極、5は封止剤、6は対向基材、7は電気化学的な酸化還元により変色する発色層、8は本発明のイオン伝導体(発色剤を含有しない電解液使用)である。

[0081] (電極)

本発明で用いる電極板は視面側に位置するものは透明である必要がある。これらとしては、現在最も広く用いられているITO(インジウムスズ酸化物)の他にATO(アンチモンスズ酸化物)、TO(酸化スズ)、ZO(酸化亜鉛)、IZO(インジウム亜鉛酸化物)、FTO(フッ素ドーブスズ酸化物)等を基板上に形成したものを例示することができる。一方、透明電極と対向する電極板は必ずしも透明である必要はない、そのため上記金属酸化物の他、電気化学的に安定な金属類、たとえば、白金、金、銀、銅、ビスマス、コバルト、パラジウム等や炭素材料を用いることもできる。

[0082] (基材)

本発明で用いる基材としては、視面側に用いる材料については表面が平滑で、光の透過率が高く、上記電極を設置できるものであれば特に限定されない。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリカーボネートなどのプラスチックシートやガラス板などを挙げることができる。視面の反対側に用いる基材の場合は、光透過率が高い必要もない。

[0083] (封止剤)

封止材5は、電極間のギャップを保持すると共に電気化学型表示素子用媒体1に空気中の水分、酸素や二酸化炭素が混入することを防止するために設けるもので、

例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂といった熱や紫外線で圧着硬化可能で、ガスバリア性を有する樹脂等が挙げられる。

[0084] (電気化学的な酸化もしくは還元反応により変色する発色層)

本発明では図2に示したように、電極と接した電気化学的な酸化もしくは還元反応により変色する発色層を設けた表示素子を提供することもできる。このような発色層として有機化合物および金属化合物を用いることができる。発色層を構成する有機化合物としては、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアズレン、ポリチオフェン、ポリインドール、及びポリカルバゾール等の高分子化合物を例示することができるが、特にポリピロールが析出物の色が濃く、消着色の可逆反応が良好であることより好ましく用いられる。また、発色層を構成する無機化合物としては、 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 NiO 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 及び IrO_2 等を例示することができる。本方式ではこれら消着色が生じる発色層が前記基板の一方の透明電極上に形成されている必要がある。発色層として有機化合物を用いる場合には、上記高分子化合物の原料モノマーを電解重合もしくは化学的重合することにより、該層を透明電極上に製膜することができる。金属化合物を用いる場合には、真空蒸着法、電子ビーム真空蒸着法、スパッタリング法等の公知の方法で製膜することができる。

[0085] また、前記第一の方法で例示した有機系または無機系の発色材を、支持電解質や溶媒とともに、各種結着樹脂に混合した発色剤含有塗工液やゲル状物を透明電極上に塗布することによっても、図2と同様な表示素子を作製することができる。この場合は塗工法、スピンコート法等により発色層を設置することができる。

[0086] (電気化学装置)

本発明では図1または図2に示された表示素子に電源部、回路部や必要に応じてシール層、筐体等を設けることにより、電気化学型表示装置とすることができる。

[0087] また、本発明のイオン伝導体の用途は表示素子は限定されず、二次電池や電気二重層キャパシタ、太陽電池等の電気化学装置の部材としても好適に用いることができる。

実施例

[0088] 以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」

は「質量部」を表す。

- [0089] (合成例1) (有機ポリマー微粒子の合成; 有機ポリマー: ポリアミド、無機化合物: シリカ)

イオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、水ガラス3号9.18部を加え、25℃で15分間攪拌し、均質透明な水溶液(B)を得た。室温下でこの水溶液(B)をオスタライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分10000回転で攪拌しながら、アジポイルクロライド2.49部をトルエン44.4部に溶解させた有機溶液(A)を20秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで砕き、さらに毎分10000回転で40秒間攪拌した。この操作で得られた繊維状の生成物が分散した液を、直径90mmのヌツチェを用い目開き4 μ mのろ紙上で減圧濾過した。ヌツチェ上の生成物をメタノール100部に分散させスターラーで30分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水100部を用いて行い減圧濾過することで、純白色の有機ポリマー微粒子(シリカ/ポリアミド)の水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(1))を得た。

- [0090] (合成例2) (有機ポリマー微粒子の合成; 有機ポリマー: ポリアミド、無機化合物: 酸化アルミニウム)

水溶液(B)としてイオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、アルミン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=1.13)2.26部を入れ、室温で15分間攪拌して得られた均質透明な水溶液(B)を用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、純白色の有機ポリマー微粒子(酸化アルミニウム/ポリアミド)の水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(2))を得た。

- [0091] (合成例3) (有機ポリマー微粒子の合成; 有機ポリマー: ポリアミド、無機化合物: 酸化ジルコニウム)

水溶液(B)としてイオン交換水38.5部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部と炭酸ジルコニウムカリウム($\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$)3.79部を入れ、攪拌して得られた均質な水溶液(B)を用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、純白色の有機ポリマー微粒子(酸化ジルコニウム/ポリアミド)の水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(3))を得た。

[0092] (合成例4)(無機化合物を含まないポリアミドの合成)

水溶液(B)として、水ガラス3号の代わりに水酸化ナトリウム1.18部を加えたものを用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、無機化合物の超微粒子を含まない淡黄色のポリアミドの、水を含むウェットケーキ(ウェットケーキ(4))を得た。

[0093] 得られた各種有機ポリマー微粒子を以下の方法に従って分析した。

(無機化合物含有率(灰分)の測定法)

各有機ポリマー微粒子のウェットケーキを絶乾後に精秤(有機ポリマー微粒子質量)し、これを空气中、600℃で3時間焼成し、有機ポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質量(=無機化合物質量)とした。下式により無機化合物含有率を算出した。

$$\text{無機化合物含有率(質量\%)} = (\text{灰分質量} / \text{有機ポリマー微粒子質量}) \times 100$$

[0094] (有機ポリマー微粒子中の無機化合物の超微粒子の粒子径測定および分散状態の観察)

有機ポリマー微粒子を170℃、20MPa/cm²の条件で2時間熱プレスを行い、厚さ約1mmの有機ポリマー微粒子の薄片を得た。これをマイクロームを用いて厚さ75nmの超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて観察した。無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマー中に微分散しているのが観察された。図3は、有機ポリマー微粒子(シリカ/ポリアミド)の透過型電子顕微鏡写真である。

[0095] 続いて、透過型電子顕微鏡写真を用いて、100個の無機化合物粒子の短径及び長径を測定し、その算術平均値を無機化合物の平均粒子径とした。本観察においては、有機ポリマー微粒子(シリカ/ポリアミド)では約10nmの球状と推定されるシリカが網目状、すなわち3次元的にネットワークを形成しポリアミド中に微分散しているのが観察された。有機ポリマー微粒子(酸化アルミニウム/ポリアミド)では板状を有していると推定される約10nmの酸化アルミニウムが層状、すなわち2次元的にネットワークを形成しポリアミドの微粒子中に微分散しているのが観察された。一方、有機ポリマー微粒子(酸化ジルコニウム/ポリアミド)では、約150nmの酸化ジルコニウム粒子の各々の粒子が独立して分散しているのが観察された。

[0096] (発色剤と支持電解質を有する電解液の作製)

以下の方法に従って、水系電解液と有機系電解液を作製した

[0097] (調整例1) 水系電解液(発色剤:ビスマス)

溶媒として水20.0g、発色剤としてオキシ過塩素酸ビスマスを0.54g、支持電解質として過塩素酸の60質量%溶液0.42g、還元促進剤としてヒドロキノン0.28gからなる電解液(1)を調製した。この電解液は水に各成分が完全に溶解し透明均一であった。水の屈折率は室温で1.33である。

[0098] (調整例2) 有機系電解液(発色剤:銀)

溶媒としてアセトニトリル20.0g、発色剤として臭化銀を0.71g、支持電解質として臭化リチウム2.30gからなる電解液(2)を調製した。この電解液はアセトニトリルに各成分が完全に溶解し均一透明であった。アセトニトリルの屈折率は室温で1.34である。

[0099] (実施例1)

合成例1で得られたウェットケーキ(1)約10gを、100gの超純水中に分散し、減圧濾過をする工程を3回繰り返すことにより洗浄処理を行い、超純水を有するウェットケーキを約10g得た。得られたウェットケーキの質量測定後(湿潤質量)、150℃で2時間乾燥させ、質量を測定した(乾燥質量)。これらの数値より、ウェットケーキ(1)の固形分率を下式により算出した。

$$\text{固形分率(質量\%)} = (\text{乾燥質量} / \text{湿潤質量}) \times 100$$

この固形分率より、試料固形分が0.3gになるように算出したウェットケーキを、予め調整例1で作製した水系電解液(1)中で室温下で10分間攪拌し分散させた後、4 μ mのろ紙上で5分間、0.02MPaで減圧濾過することで、水系電解液を有する約700 μ m厚の本発明のイオン伝導体(1a)を作製した。

(実施例2)

実施例1におけるウェットケーキ(1)の代わりに、合成例2で得られたウェットケーキ(2)を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、本発明のイオン伝導体(2a)を作製した。

(実施例3)

実施例1におけるウェットケーキ(1)の代わりに、合成例3で得られたウェットケーキ(3)を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、本発明のイオン伝導体(3a)を作製した。

(比較例1)

実施例1におけるウェットケーキ(1)の代わりに、合成例4で得られたウェットケーキ(4)を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、無機化合物の超微粒子を含まないイオン伝導体(4a)を作製した。

[0100] (実施例4)

実施例1と同様の方法でウェットケーキ(1)の超純水洗浄を行った後、得られた各ウェットケーキをアセトニトリル100g中に分散し、減圧濾過をする工程を3回繰り返すことにより液体成分がほぼアセトニトリルであるウェットケーキを約10g得た。水系電解液の代わりに調整例2で予め作製したアセトニトリルを溶媒とする電解液(2)を用いた以外は実施例1と同様の方法により、該ウェットケーキより、有機系電解液を有する約700 μ m厚の本発明のイオン伝導体(1b)を作製した。

(実施例5)

実施例4におけるウェットケーキ(1)の代わりに、合成例2で得られたウェットケーキ(2)を使用した以外は、実施例4と同様の方法で、本発明のイオン伝導体(2b)を作製した。

(実施例6)

実施例4におけるウェットケーキ(1)の代わりに、合成例3で得られたウェットケーキ(3)を使用した以外は、実施例4と同様の方法で、本発明のイオン伝導体(3b)を作製した。

(比較例2)

実施例4におけるウェットケーキ(1)の代わりに、合成例4で得られたウェットケーキ(4)を使用した以外は、実施例4と同様の方法で、無機化合物の微粒子を含まないイオン伝導体(4b)を作製した。

[0101] イオン伝導体(1a)～(4a)の質量測定後(ケーキ質量)、ケーキ質量の15倍の超純水を加え、常温下30分間の分散洗浄、減圧濾過を3回繰り返すことで、支持電解質

等を完全に除去し、超純水のみを有するウェットケーキを得た。このウェットケーキを150℃で2時間減圧乾燥させ、質量を測定した(乾燥質量)。これらの数値より、有機ポリマー微粒子に対する電解液の含浸率(電解液含浸量)を下式により算出した。また、同様にイオン伝導体(1b)～(4b)についてもアセトニトリルで同様な洗浄処理を行った後、有機ポリマー微粒子に対する電解液の含浸率を算出した。

$$\text{電解液含浸率(質量\%)} = \{(\text{ケーキ質量} - \text{乾燥質量}) / \text{乾燥質量}\} \times 100$$

[0102] 各イオン伝導体の25℃におけるイオン伝導度を、東陽テクニカ製インピーダンスアナライザー1260型、液体測定用サンプルホルダー用いて交流インピーダンス法により測定した。

[0103] イオン伝導体を標準黒色板上に設置して、表示装置評価システムDMS-5000(オウトロニック社製)を用いて拡散光源下でのイオン伝導体の垂直方向への反射率(%) (標準白色板基準)を測定した。

[0104] 合成例1～4で得られた有機ポリマー微粒子について、有機ポリマー微粒子の物性を表1に示した。表1には更に下記の方法により測定した有機ポリマー微粒子の比表面積も示した。

[0105] (比表面積の測定)

得られた各ウェットケーキを熱風乾燥機中で170℃で2時間乾燥させることにより完全に乾燥させた、該乾燥試料約0.2gを、JIS Z8830の比表面積の測定方法に準じて、湯浅アイオニクス株式会社製全自動ガス吸着装置オートソープ1Cにセットして窒素ガスを吸着ガスとして用い相対圧力(P/P_0)0.05～0.3の範囲でガス吸着量を5点測定し、その数値よりBET多点法により、各試料の比表面積(m^2/g)を測定した。

[0106] [表1]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
	ウェットケーキ (1)	ウェットケーキ (2)	ウェットケーキ (3)	ウェットケーキ (4)
含有無機成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	—
無機物含有率 (質量%)	60	40	45	0
無機物粒子径 (nm)	10	10	150	—
比表面積 (m ² /g)	123	74	38	<1
無機物分散構造	3次元ネットワーク	2次元ネットワーク	独立粒子	—

[0107] 水系の電解液(1)を含浸させたイオン伝導体(1a)～(4a)の物性を表2に、有機系の電解液(2)を含浸させたイオン伝導体(1b)～(4b)の物性を表3に示した。

[0108] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
	イオン伝導体 (1a)	イオン伝導体 (2a)	イオン伝導体 (3a)	イオン伝導体 (4a)
含有無機成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	—
電解液含浸率 (質量%)	810	720	640	250
イオン伝導度 (S/cm)	1.6×10^{-1}	1.1×10^{-1}	9.8×10^{-2}	8.9×10^{-4}
表示媒体反射率 (%)	98	92	95	79

[0109] [表3]

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
	イオン伝導体 (1b)	イオン伝導体 (2b)	イオン伝導体 (3b)	イオン伝導体 (4b)
含有無機成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	—
電解液含浸率 (質量%)	790	630	610	240
イオン伝導度 (S/cm)	3.0×10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.2×10^{-4}
表示媒体反射率 (%)	95	90	94	73

[0110] 本発明のイオン伝導体は、非常に多くの電解液を含浸することができ、圧力をかけ

ても電解液がイオン伝導体から漏洩することはなかった。一方、有機ポリマー微粒子が無機化合物の超微粒子を含有しない比較例1及び2のイオン伝導体(4a)、(4b)は、電解液含浸量が低く、圧力をかけると電解液が漏洩した。

[0111] 表2及び3に示したとおり、本発明のイオン伝導体(1a)～(3a)及び(1b)～(3b)は、水系電解液、有機系電解液の区別なく、有機ポリマー微粒子に対して電解液600質量%以上を漏洩させることなく含浸させることができた。また、いずれのイオン伝導度も $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高い値を示した。一方、無機化合物の超微粒子を含有していないイオン伝導体(4a)及び(4b)では、電解液の含浸できる量が少なく、イオン伝導度も低かった。

[0112] ウェットケーキ(4)の合成の際に、平均粒子径が約 $2 \mu\text{m}$ のZnO粉末を50質量%混合することで作製したウェットケーキ(4')の電解液含浸量は有機ポリマーの微粒子に対して230質量%であり、無機化合物を含まないウェットケーキ(4)とほぼ同じであった。このことから、ミクロンオーダーの無機化合物粒子の含有は、電解液含浸量の増大には寄与がほとんどなく、500nm以下の無機化合物の超微粒子を有機ポリマー微粒子が含有することが重要であることがわかる。

[0113] (電気化学型表示素子、及び表示装置の作製)

[0114] (実施例7)

実施例1で得られたイオン伝導体(1a)の両面を $700 \mu\text{m}$ 厚のガラス基板を有するITO電極(株式会社イーエッチシー製、表面抵抗 $10 \Omega/\square$)で電極面が内側になるように $600 \mu\text{m}$ 厚で挟み込み、周囲をエポキシ樹脂により封止することで、表示素子を作製した。該表示素子のITO電極をファンクションジェネレーター付きの電源に接続することにより、表示装置を作製した。この表示装置を用いて上記の各種表示特性の評価を行った。

[0115] (実施例8)

イオン伝導体(1a)の代わりに、実施例1で得られたイオン伝導体(2a)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0116] (実施例9)

イオン伝導体(1a)の代わりに、実施例1で得られたイオン伝導体(3a)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0117] (実施例10)

イオン伝導体(1a)の代わりに、実施例2で得られたイオン伝導体(1b)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0118] (実施例11)

イオン伝導体(1a)の代わりに、実施例2で得られたイオン伝導体(2b)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0119] (実施例12)

イオン伝導体(1a)の代わりに、実施例2で得られたイオン伝導体(3b)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0120] (比較例3) (水系電解液)

イオン伝導体(1a)の代わりに、比較例1で得られた無機化合物の超微粒子を有しないイオン伝導体(4a)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0121] (比較例4) (有機系電解液)

イオン伝導体(1a)の代わりに、比較例2で得られた無機化合物の超微粒子を有しないイオン伝導体(4b)を用いた以外は実施例7と同様な方法で表示素子及び表示装置を作製し、各種表示特性の評価を行った。

[0122] (比較例5) (上質紙)

イオン伝導体として、有機ポリマーの微粒子の代わりに、水を溶媒とする電解液(1)を含新させた上質紙を600 μ m厚になるように重ねあわせて用いた以外は実施例7と同様な水系電解液を有する表示装置を作製した。

[0123] (比較例6)

2枚の電極を樹脂スペーサーにより2枚の電極間の間隔が $600\mu\text{m}$ となるように、エポキシ樹脂により2穴部分を残し周囲をシールし、2穴の一方の穴より電解液(1)を注入した後2穴をエポキシ樹脂により封止することにより電解液のみを封入し、図1中の対向基材6の下方(視面とは逆側)に合成例1で得られたウェットケーキ(1)のシートを設置した以外は実施例7と同様な方法で水系電解液が液体状態で封入された表示装置を作製した。

[0124] (比較例7)

特許文献3の実施例4に従って、高分子固体電解質としてポリフッ化ビニリデンクロライド、 LiBF_4 、 AgClO_4 の混同物を用いて、エレクトロデポジション型表示装置を作製した。

[0125] 上記の各実施例及び比較例で作製した電気化学型表示素子に対して、下記の項目の評価を行った。

(表示素子の白反射率の測定、算出)

各表示素子を標準黒色板上に設置して、電圧を印加しない状態での反射率(白反射率)を表示装置評価システムDMS-5000(オウトロニック社製)により測定した。

[0126] (質感の観察)

各表示素子の白反射率を測定した状態での表示部の質感を上質紙にどれだけ近いかなという観点から目視により3段階で判定を行った。Aは上質紙に近い、Bはやや上質紙に近い、Cは上質紙とは明らかに異なることを意味する。

[0127] (コントラストの測定、算出)

各表示素子に $-1.5\text{V}/\text{mm}$ の電界を2秒間連続印加した。これにより、表示素子の視面側は金属が析出することで黒色に変化した。この状態で電界の印加を停止し、得られた黒色表示の反射率(黒反射率)を、前述の白反射率と同様な方法で測定、算出した。得られた黒反射率と白反射率とを比で表し、この比をコントラストとした。コントラストが10:1以上であれば十分な表示特性であるといえる。また、黒着色状態の表示装置に $+1.5\text{V}/\text{mm}$ の電界を2秒間連続印加したところ実施例7-12の全てで、黒色が消失し初期の反射率の状態に戻った。

[0128] (耐電解液漏洩性の判定)

表示素子を破壊し、中の電解液が漏洩されるか否かの観点より耐電界液漏洩性として3段階で判定を行った。Aは電解液が漏洩しない、Bはやや漏洩する、Cは漏洩する。

得られた表示装置の表示特性の評価結果を表4にまとめた。

[0129] [表4]

	イオン伝導体	白反射率 (%)	質感	コントラスト	耐電解液 漏洩性
実施例 7	イオン伝導体 (1 a)	64	A	12 : 1	A
実施例 8	イオン伝導体 (2 a)	63	A	11 : 1	A
実施例 9	イオン伝導体 (3 a)	63	A	12 : 1	A
実施例 10	イオン伝導体 (1 b)	62	A	12 : 1	A
実施例 11	イオン伝導体 (2 b)	62	A	11 : 1	A
実施例 12	イオン伝導体 (3 b)	61	A	12 : 1	A
比較例 3	イオン伝導体 (4 a)	38	B	3 : 1	B
比較例 4	イオン伝導体 (4 b)	36	B	3 : 1	B
比較例 5	電解液含浸紙	38	B	2 : 1	C
比較例 6	電解液	31	C	3 : 1	C
比較例 7	高分子電解質	67	C	5 : 1	A

[0130] また、表4に示したとおり、本発明によるイオン伝導体を用いて作製した表示装置は白反射率が60%以上と高い上に、紙の質感に近く、イオン伝導体が高いイオン伝導度を有するために高いコントラストを示すことが分かる。表示素子用媒体として高分子固体電解質を用いている比較例7に比べ、消着色速度(応答性)や着色時の黒色度にも優れた。比較例7は、白反射率は比較的高いものの、質感が紙とは大きく異なっていた。一方、比較例5では素子内部の部材が十分な電解液含浸力を持たないため、電解液内のイオン移動が十分に生じないことに起因して装置表示面全面にわたる均一な消着色がスムーズに生じず、コントラスト比が非常に低かった。また、比較例6では

背面側にあるウェットケーキシートが元来有する高い反射率は、前面の2枚のガラス基材、2層のITO電極及び電解液を、入射光が往復で通過することで大きく減衰した。

- [0131] 以上のように、表1～表4の結果により本発明のイオン伝導体は、イオン伝導体としても、電気化学型表示素子用の媒体としても優れた特性を有していることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0132] 本発明のイオン伝導体は、イオン伝導度が非常に高く、二次電池や電気二重層キャパシタ、太陽電池等の電気化学装置の部材として用いることができる。

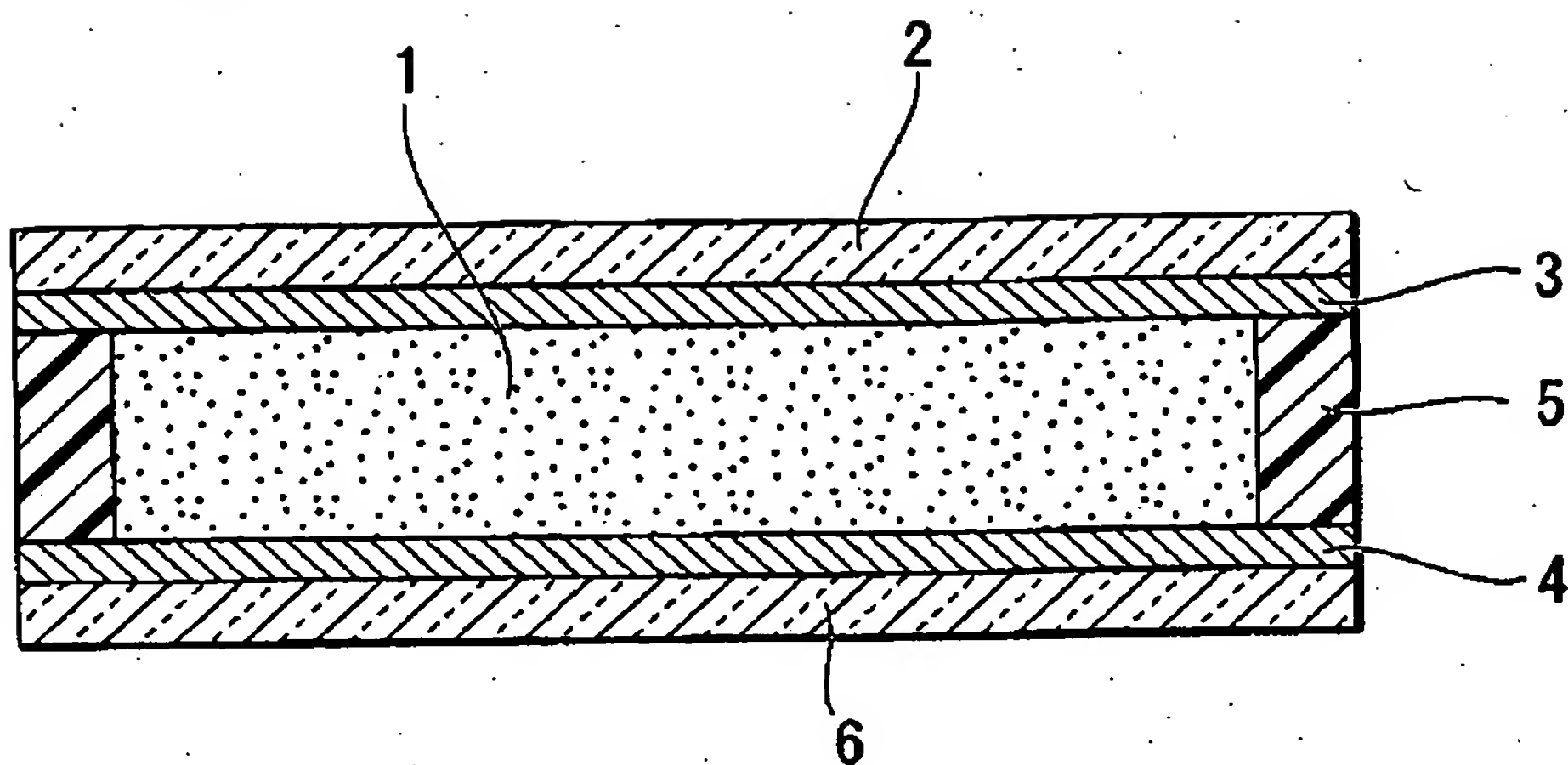
また、視認性、質感がきわめて紙に近いので、反射型の電気化学型表示素子用のイオン伝導体として好適に用いることができる。

請求の範囲

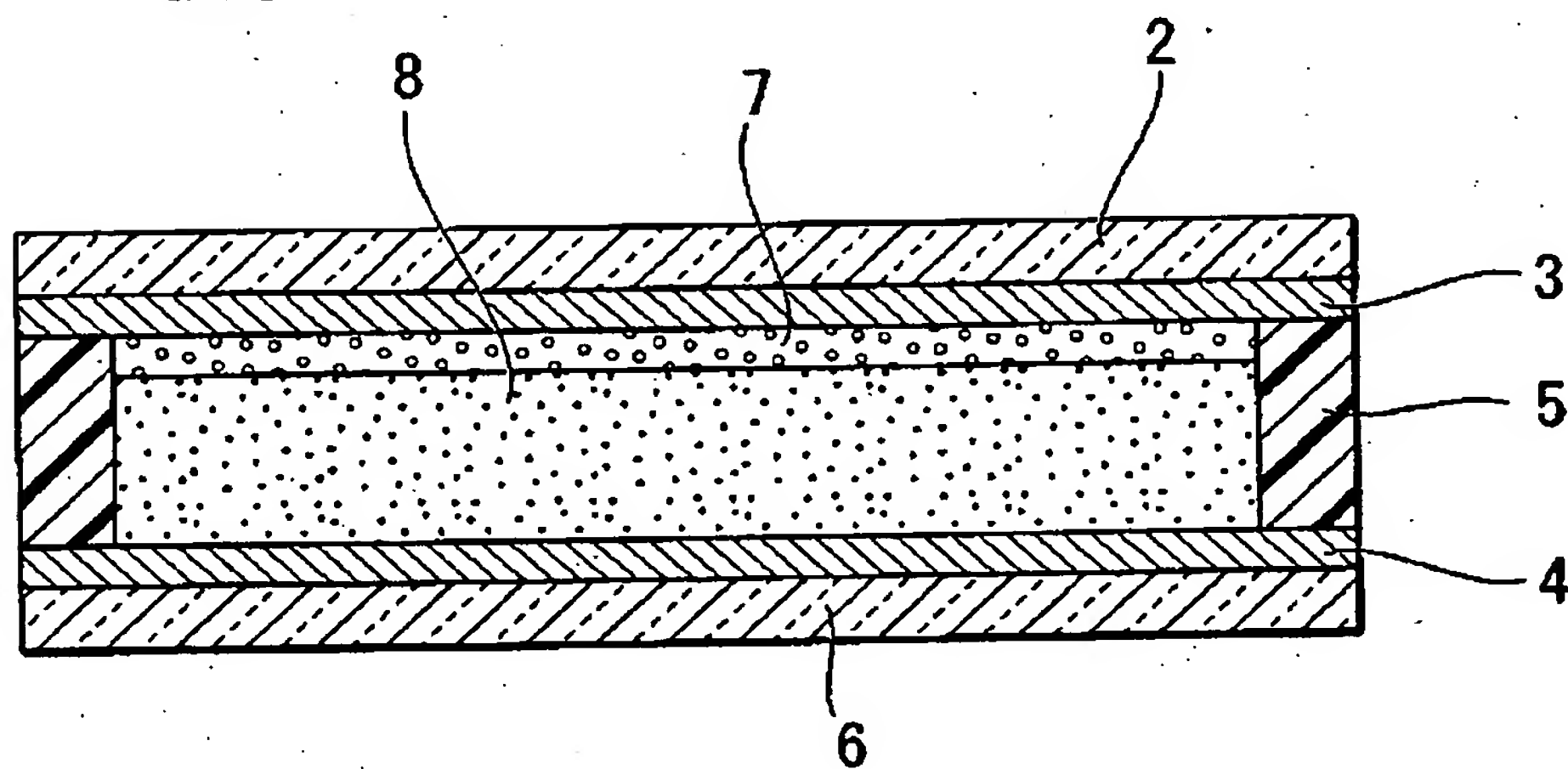
- [1] 20〜80質量%の無機化合物の超微粒子を含有する有機ポリマーの微粒子と前記有機ポリマーの微粒子中に含浸した電解液とから成り、前記無機化合物の超微粒子が500nm以下の平均粒子径を有し、前記有機ポリマーの微粒子が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有することを特徴とするイオン伝導体。
- [2] 前記有機ポリマーの微粒子に対する前記電解液の含浸率が500〜2000質量%である請求項1記載のイオン伝導体。
- [3] 前記有機ポリマーの微粒子が1〜1000 μm の平均粒子径を有する請求項1記載のイオン伝導体。
- [4] 前記有機ポリマーの微粒子が20 μm 以下の平均短径と5〜20の平均アスペクト比を有する請求項1記載のイオン伝導体。
- [5] 前記無機化合物が、金属酸化物、金属水酸化物及び金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の無機化合物である請求項1記載のイオン伝導体。
- [6] 前記有機ポリマーが、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーである請求項1記載のイオン伝導体。
- [7] 前記有機ポリマーの微粒子が、ジカルボン酸ジハライド、ジハロホーメートおよびホスゲンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機溶剤とを含有する有機溶剤溶液(A)と、
少なくとも1種のアルカリ金属元素と他の金属元素との金属化合物、ジアミンおよび水を含有する水溶液(B)
との接触により起こる界面重縮合により得られるものである請求項5記載のイオン伝導体。
- [8] 2枚の電極板と、前記2枚の電極板間に保持された請求項1記載のイオン伝導体と、前記イオン伝導体中のイオン伝導により起こる電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する材料とから成る電気化学型表示素子。
- [9] 前記電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する材料が、前記イオン伝導体中に含有される発色剤である請求項8記載の電気化学型表示素子。
- [10] 前記電気化学的な酸化還元反応により可逆的に変色する材料が、前記電極板上に

設けた発色層を構成する請求項8記載の電気化学型表示素子。

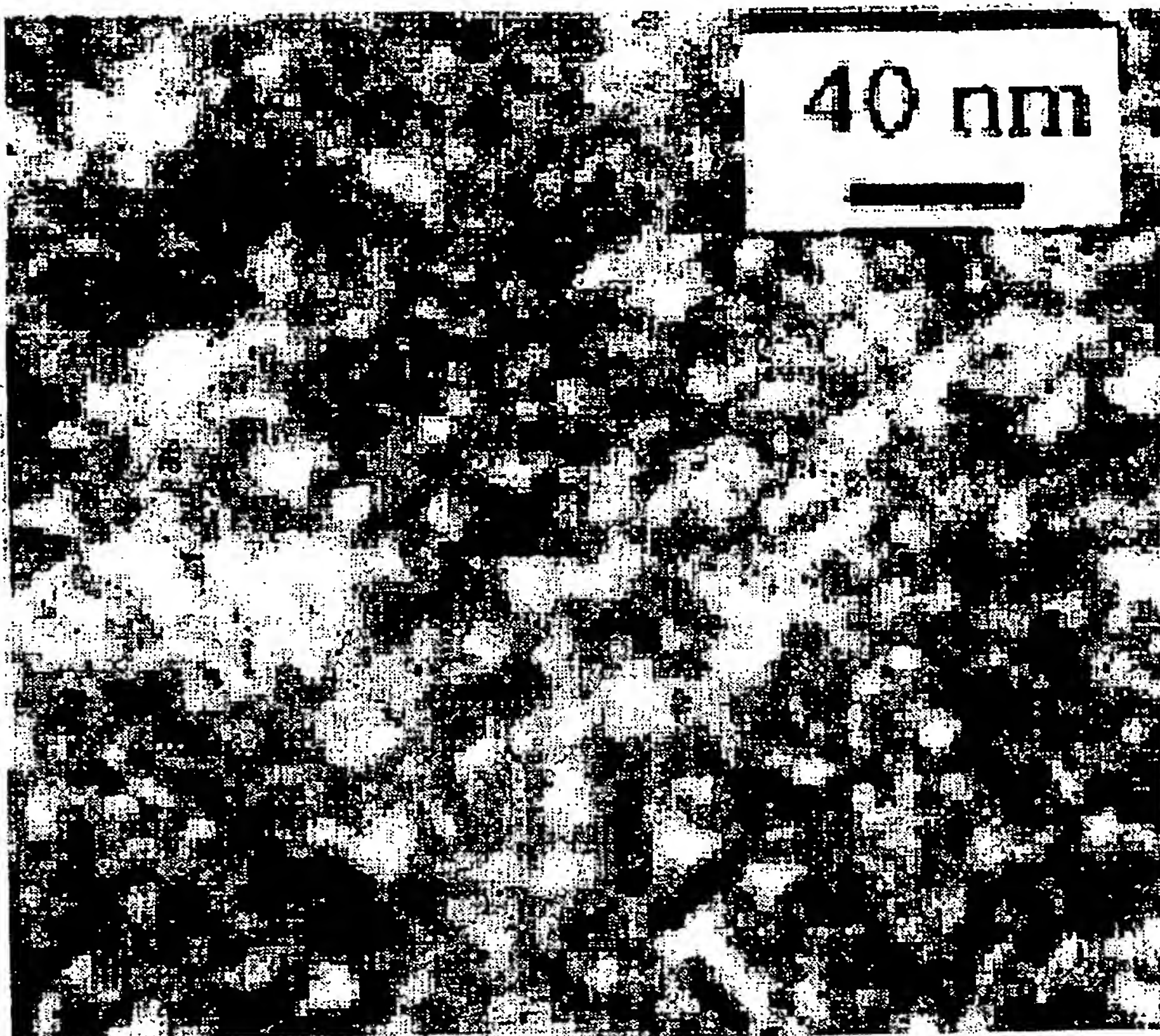
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B1/06, C08K3/00, C08L77/00, G02F1/15, 1/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B1/06, C08K3/00, C08L77/00, G02F1/15, 1/17, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FIEL (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tomo IDEMURA, Kazutoshi HARAGUCHI, "(1) Seikei Zairyo Silica/Polyamide Nanocomposite 'Seryl'", Kogyo Zairyo, 2001 Nen 11 Gatsu Go (Vol.49, No.11), 01 November, 2001 (01.11.01), pages 35 to 38	1-10
A	WO 99/44245 A1 (RAMOT UNIVERSITY AUTHORITY FOR APPLIED RESEARCH & INDUSTRIAL DEVELOPMENT LTD.), 02 September, 1999 (02.09.99), & JP 2002-505506 A	1-10
A	JP 2003-178777 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April, 2005 (14.04.05)

Date of mailing of the international search report

10 May, 2005 (10.05.05),

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-339422 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 December, 2004 (02.12.04), (Family: none)	1-10
E, A	JP 2005-36211 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 February, 2005 (10.02.05), (Family: none)	1-10
E, A	JP 2005-68311 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 17 March, 2005 (17.03.05), (Family: none)	1-10
A	EP 0469667 A1 (SOLVAY), 05 February, 1992 (05.02.92), & US 5202060 A & JP 4-239521 A	8-10
A	JP 4-308819 A (PPG Industries Inc.), 30 October, 1992 (30.10.92), & US 5161048 A & US 5209980 A & US 5215821 A & EP 0492387 A2 & EP 0735408 A1 & EP 0737883 A2	8-10
A	JP 2003-315844 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), (Family: none)	8-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01B1/06, C08K3/00, C08L77/00, G02F1/15, 1/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01B1/06, C08K3/00, C08L77/00, G02F1/15, 1/17, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST ファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	出村智, 原口和敏 著, (1) 成形材料 シリカ/ポリアミド系 ナノコンポジット「セリル」, 工業材料, 2001年11月号 (Vol. 49 No. 11), 2001.11.01, p. 35-38	1-10
A	WO 99/44245 A1 (RAMOT UNIVERSITY AUTHORITY FOR APPLIED RESEARCH & INDUSTRIAL DEVELOPMENT LTD.) 1999.09.02 & JP 2002-505506 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-178777 A (三星電子株式会社) 2003. 06. 27 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2004-339422 A (三井化学株式会社) 2004. 12. 02 (ファミリーなし)	1-10
E, A	JP 2005-36211 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 02. 10 (ファミリーなし)	1-10
E, A	JP 2005-68311 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 03. 17 (ファミリーなし)	1-10
A	EP 0469667 A1 (SOLVAY) 1992. 02. 05 & US 5202060 A & JP 4-239521 A	8-10
A	JP 4-308819 A (ピーピージー インダストリーズ, インコーポレーテッド) 1992. 10. 30 & US 5161048 A & US 5209980 A & US 5215821 A & EP 0492387 A2 & EP 0735408 A1 & EP 0737883 A2	8-10
A	JP 2003-315844 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 11. 06 (ファミリーなし)	8-10